

Cristiane (05/04/02) →

XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

22 a 26 de abril de 2001 - Gramado, RS

monografia: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

ESTUDO DA FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA DA LIGA LaNi_5 EM MEIO DE CLORETOS FUNDIDOSCristiane Dias⁽¹⁾ e Elisabete Jorge Pessine⁽¹⁾

⁽¹⁾Grupo de Sais Fundidos e Tratamento de Superfícies,
Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais-IPEN/CNEN - SP
C. P. 11049, 05422-970 - São Paulo - SP, Brasil.
e-mail: cdias@net.ipen.br

RESUMO

O estudo da formação da liga LaNi_5 foi dividido em etapas, a primeira está relacionada com o comportamento eletroquímico do íon La^{3+} sobre um eletrodo de Ni, em meio de uma mistura de NaCl-KCl (1:1) com LaCl_3 anidro, entre 700 °C e 800 °C; empregando a voltametria cíclica e a cronopotenciometria. A segunda etapa diz respeito à formação galvanostática do intermetálico. A morfologia, composição e estrutura foram verificadas por MEV e difração de raios-X. Os resultados indicaram que após a deposição de lantânio sobre o níquel ocorre a difusão mútua, para que haja a formação dos compostos intermetálicos.

Palavras-Chave: LaNi_5 , sais fundidos, eletrodeposição.

INTRODUÇÃO

Os eletrodos de LaNi_5 são geralmente obtidos por métodos de fusão a arco com gás inerte, ou ainda por *sputtering*. Entretanto, a obtenção eletroquímica, em meio de sais fundidos, vem sendo estudada por oferecer algumas vantagens frente aos métodos usuais tais como⁽¹⁾:

- Menores níveis de contaminação;
- Maior resistência mecânica;
- Melhores capacidade de armazenagem de hidrogênio, frente ao processo de degradação causado por sucessivas cargas e descargas de hidrogênio.

A utilização destes materiais como substitutos do eletrodo negativo, nas baterias de Ni-Cd, resulta numa melhoria na conservação do meio ambiente. Sendo que o ciclo de vida e a capacidade de carga destes eletrodos são equivalentes aos das baterias convencionais.

Como a eletrodeposição é realizada a altas temperaturas, a interdifusão metálica ocorre assim como o crescimento da camada de liga ou do composto intermetálico, com ampla adesão ao substrato. A interdifusão é a etapa determinante da velocidade do processo de formação da liga LaNi_5 ⁽²⁾. A fase do composto intermetálico que se formará preferencialmente será a mais estável para as condições empregadas. Portanto, as ligas podem ser obtidas dispensando-se tratamentos térmicos posteriores.

Os sais fundidos representam uma classe de eletrólitos que permitem a realização de estudos, para a preparação de metais puros ou ligas, que seriam inviáveis com outros tipos de eletrólitos ou resultariam em baixos rendimentos⁽³⁾.

O objetivo do trabalho, dividido em duas etapas, é primeiramente estudar a cinética eletroquímica de formação da liga LaNi_5 , sobre substrato de níquel, no intervalo de temperaturas entre 700°C e 800°C, em meio de uma mistura eletrolítica de NaCl-KCl (1:1) com LaCl_3 anidro em concentrações distintas, empregando a voltametria cíclica e a cronopotenciometria. E na segunda etapa, é o de verificar a influência dos vários parâmetros dos processos de eletrodeposição potencioestática e galvanostática sobre a formação do

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRESTIMO

TC
Pesteb
PTC
2000-2001

reparete

11/

11/06

7905

02-06

intermetálico. A evolução do processo é acompanhada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).

MATERIAIS E MÉTODOS

O soluto empregado foi obtido a partir da reação do La_2O_3 , 99,9%, com HCl concentrado, controlando a temperatura entre 60°C-70°C, através da reação (I) seguida de desidratação.



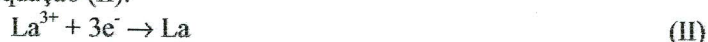
A mistura eutética NaCl-KCl (1:1) é desidratada na própria célula eletrolítica lentamente até 500 °C sob vácuo. As concentrações de LaCl_3 estudadas foram de 0,5 a 2 M no intervalo de temperaturas entre 700°C e 800°C.

Os eletrodos de trabalho empregados foram: fios de níquel de 1,0 mm de diâmetro e chapas de 10 mm de largura por 29 mm de comprimento e 1 mm de espessura. O eletrodo de referência é o de Ag/AgCl (1,19 M) em NaCl/KCl (1:1) com membrana de Al_2O_3 e como eletrodo auxiliar o próprio cadinho de grafita.

A célula eletrolítica em aço inoxidável AISI 316L e atmosfera controlada é colocada em um forno resistivo tipo poço e a mistura de sais foi acondicionada no seu interior, num cadinho de grafita. Para este estudo foram usados os potenciostatos EG&G PAR 173A e 273A e acessórios.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No voltamograma da figura 1 obtido a 700 °C com 0,5M de soluto e velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o pico K indica a reação de redução do potássio, que é o limite catódico do sistema. Os picos L/L' indicam a redução do lantânio na forma metálica e sua posterior reoxidação, segundo a equação (II):



O pico N indica a oxidação do eletrodo de níquel. A existência de dois picos após o pico de reoxidação do La^{3+} evidencia a dissolução de compostos intermetálicos de fases distintas.

O pico 3 indica a etapa de formação destes compostos e os picos 1 e 2 a dissolução destes na superfície do eletrodo.

Quando a concentração do soluto é menor ou igual a 0,5M, a formação dos compostos intermetálicos é dificultada, pois em baixa concentração as reações interferentes (deposição dos metais alcalinos) exercem maior influência sobre processo.

Por outro lado, quando se eleva a concentração, o pico de redução dos íons de lantânio fica mascarado pelos picos de formação dos compostos intermetálicos. Além do que o processo de interdifusão é favorecido com o aumento da concentração de soluto.

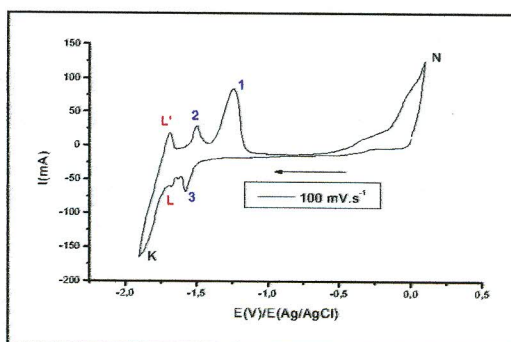


Figura 1. Voltamograma a 700 °C, com Ni ($0,31 \text{ cm}^2$) em NaCl-KCl (1:1) e 0,5M LaCl_3 .

O cronopotenciograma da figura 2, mostra que o Ni começa a sofrer as interações com o íon de terra-rara que se eletrodeposita já em potenciais de -1,0V seguida pela formação dos compostos intermetálicos; dando origem ao patamar 1. O patamar 2 indica a interação do eletrodo com os metais alcalinos.

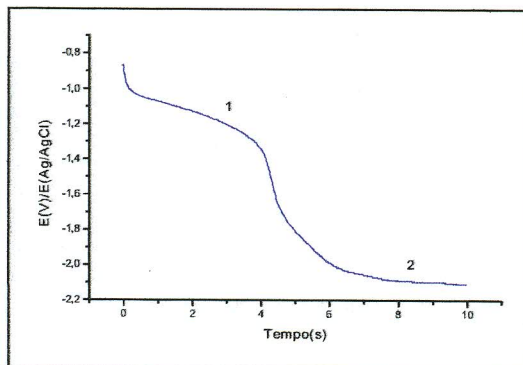


Figura 2. Cronopotenciograma de 1,0 M de LaCl_3 , 700°C , $j=-50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 10 s.

A micrografia da figura 3, mostra a superfície do eletrodo de níquel aliviada previamente de possíveis tensões, após deposição galvanostática ($j=-50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 750°C por 7200 s; para 2M de LaCl_3 . Após a deposição, a amostra permaneceu na superfície do banho, por 3600 s.

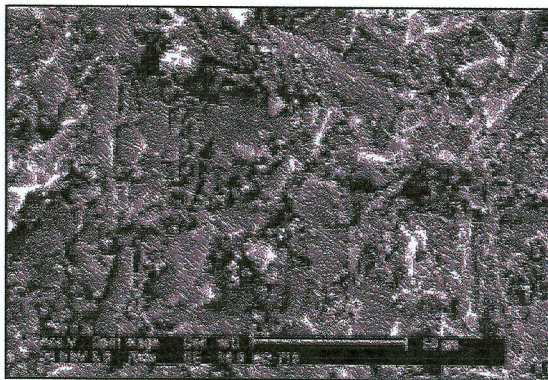


Figura 3. Micrografia do eletrodo de Ni, $j=-50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, por 7200 s a 750°C

A difusão do lantânio no níquel continua a ocorrer durante a etapa de resfriamento.

Dentre os compostos intermetálicos que podem ser formados entre La e Ni, o LaNi_5 é a fase que, dependendo das condições empregadas, se forma preferencialmente. Os resultados de difração de raios-X indicaram a formação do composto intermetálico LaNi_5 , na figura 4.

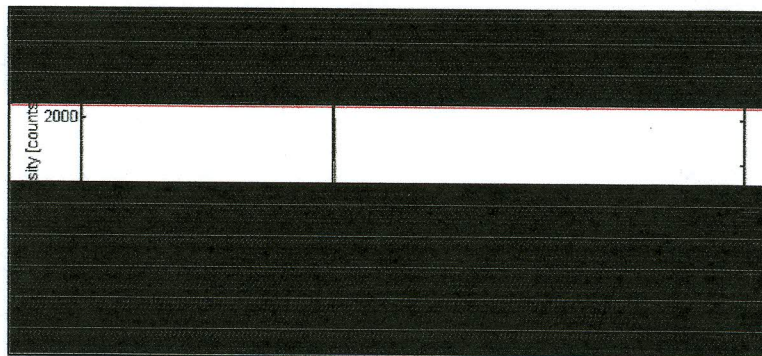


Figura 4. Difratograma de raios-X.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por voltametria cíclica e cronopotenciometria indicaram que o lantânio é reduzido em substrato de níquel, em uma etapa de três elétrons. Logo após ocorre a formação de compostos intermetálicos de fases distintas seguida, da deposição do metal de terra-rara em sua forma metálica.

A etapa determinante da velocidade de formação é a interdifusão metálica. Este processo é dificultado em baixas concentrações de soluto, sendo necessário a utilização de concentrações acima de 1M em LaCl_3 anidro para este estudo.

Na deposição galvanostática, é necessário aplicar densidades de corrente catódicas até 100 mA.cm^{-2} , para diminuir a influência dos metais alcalinos eletrodepositados e favorecer a formação dos compostos intermetálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) OKIDO, M.; ICHINO, R.; TAMURA, Electrochemical Society Proceedings, v. 96-7, p. 320-333, 1996.
- (2) LANTELME, F.; SALMI, A. J. Electrochem. Soc., vol. 143, n. 11, 1996.
- (3) DIAS, C.; PESSINE, E.J. VI International Conference on Hydrogen Materials Science & Chemistry of Metal Hydrides, September 2-8, 1999, Ukraine.